

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

PUBLISHED ON
16 MAY 1957

GERMAN PATENT OFFICE

PATENT

No. 964 095
CLASS 32b GROUP 650
INTERNATIONAL CLASS C 03c
H 15600 Ivc/32b

Dr. Hubert Schröder, Wiesbaden
has been named as inventor

J. Herrmann jun. G.m.b.H., Spezialfabrik für Ladenbau,
Holzverarbeitungswerk, Munich

Process for the production of a fine-pore surface on
glass or other silicate materials

Patented in the territory of the Federal Republic of Germany on 6 March 1953

Patent Application notified on 29 November 1956

Grant of patent notified on 2 May 1957

A plurality of processes are known for the production
of porous surfaces on inorganic glasses. The
5 applicability of these processes is generally
associated with certain chemical compositions of the
glasses. One known process can be carried out only on
certain alkali borosilicate glasses which separate as a
result of a heat treatment and can then be leached by
10 means of acids. In the case of strongly basic glasses,
for example those having a high lead or barium content,

acid treatment is likewise carried out and as a result of which the heavy metals go into solution.

5 A known process in which electrolyte solutions having a pH close to the neutral point are used proves to be far more generally applicable, namely for virtually all sheet glasses. The presence of additional activating substances is required for the efficiency of the electrolyte solution. In a special case, metal ions or
10 complex ions or colloidal hydrated oxides are used as such activating substances. Since the leaching of the surface is always accompanied by a more or less weak etching of the leached layer, there is frequently troublesome opacity, the elimination of which is an
15 object of the present invention.

This object is achieved, according to the invention, by a concentration of the additives which at least just reaches the solubility product of the compounds forming
20 as a result of the conversion of the anions of the electrolyte, at the required bath treatment temperature of the glass, but exceeds said solubility product at most by 3.5 powers of ten in the concentration of these additional elements.

25 According to prior processes, aluminium is added to the treatment solutions and, in contrast to the invention, is then present in dissolved form. According to the invention, the concentration of the added salt should
30 be such that initial precipitation of the sparingly soluble compounds between the added cations and the anions of the parent solution just takes place. This precipitation should take place before the glass introduced for the purpose of the treatment. At this
35 point, the process according to the invention also differs from the subject matter of German Patent 853 639, according to which the precipitation of a sparingly soluble compound takes place between a dissolved glass component, e.g. lead, and the anions of

the solution (chromate).

5 Since the solubility products of the compounds to be used according to the invention are very small in the pH range preferably to be established close to 7, the concentration of the additional element is still very low, about 10^{-2} mol/l, even when the concentration corresponding to the solubility product is exceeded by 1000 times.

10

It is advantageous to start from an aqueous solution of an alkali metal or ammonium oxalate, citrate, phosphate or arsenate or from a mixture thereof, to which the solution of a salt of a polyvalent element is added so
15 that the concentration thereof in the prepared bath solution is at least 1×10^{-5} mol/l, but at most 2×10^{-2} mol/l. Particularly suitable additional elements are polyvalent metals, and among these namely metals forming amphoteric oxides, especially if they
20 are capable of forming colloidal precipitates, such as aluminium. Water-soluble salts of iron, of cobalt or of nickel also represent usable additives within the stated concentration range. Furthermore, the alkali metal or ammonium salts of acetic acid can be used in
25 combination with one of said metals, but require a concentration between 2×10^{-4} and 10^{-1} mol/l of said metals in the prepared bath liquid. In all cases, the pH of the total solution should preferably be between 7 and 7.8.

30

According to the invention, it is furthermore advantageous if the bath contains surface-active substances which at the same time have a wetting and cleaning effect on the glass surface. For example,
35 alkali metal salts of aliphatic or aromatic fatty sulphonic acids prove to be suitable as such. These can also be used, without concomitantly using the abovementioned electrolytes, simply in combination with the respective additive, for which once again

polyvalent metals, especially aluminium, in a concentration of 2×10^{-6} to 10^{-2} mol/l are particularly advantageous.

5 The pore structure produced by the process according to the invention is so fine in the case of some glasses that it is even at the limit of resolution of the electron microscope. If a coarser pore diameter is desired in such cases, this is achieved by an
10 additional treatment of the glass surface in solutions whose pH is above 9 or below 5 and which can optionally be used at higher temperature to shorten the duration of treatment; baths having a low concentration of hydrofluoric acid are also suitable for this purpose.

15 Glasses having fine-pore surfaces have applications in various areas. For example, powdered or granular glass can acquire greatly increased adsorptiv for gases and vapours as a result of the treatment according to the
20 invention. The applications in the field of optics are particularly valuable since the porous surface of the glass is known to have reduced refraction compared with the interior of the glass. The resulting reduction in reflection is important for many technical problems.

25 The glass prepared in this manner can also be used as an optical indicator for the presence of adsorbable vapours. If, conversely, it is intended as far as possible to suppress the adsorption capacity, for
30 example with the use of low-reflection glass surfaces, it is advisable subsequently to subject the porous surface produced to a thermal treatment by means of which the pores, at least on the outer surface, are reduced in size or closed by a sintering process.
35 Instead of a thermal treatment, the glass surface can, for this purpose, also be subjected to an ion or electron bombardment, for example in a gas discharge zone.

A further development of the process according to the invention comprises filling the pores formed on the glass surface, at least partly, with substances which impart altered physical properties to the surface. In the case of acid-leached basic glasses, this process is known but, owing to the extremely small size of the pores, which cannot be extended in this case, is capable of being used only to a very limited extent. On the other hand, the far greater variability of the porous surfaces produced according to the invention makes it possible to incorporate very different types of substances into the pores. In order to make the surfaces, for example, water-repellent, organosilicon compounds, for example of the type $\text{RSi}(\text{OH})_3$ or $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (where R denotes any desired organic radical) are advantageously allowed to act on them, whereupon, for example, condensation to give groups $(\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_4)_x$ or $(\text{R}_2\text{SiO})_x$ can take place. The penetration of the relevant substances into the porous surface takes place most easily if the starting materials used are gaseous substances which do not react to give the desired compounds until after absorption into the pores. In the cases where this route cannot be taken, for example due to a lack of suitable starting substances, the filling of the pores is generally achieved by immersion in solutions or melts of the impregnating materials. A very wide range of optical effects, such as luminescence, increased refractive power, colourings, etc., can also be concentrated at the glass surface in this way with high uniformity and great durability. Conductivity-increasing substances, e.g. colloidal metals or metal oxides, and artificially radioactive elements, can also be anchored in the surface.

PATENT CLAIMS:

1. Process for the production of a fine-pore surface on glass or other silicate materials by partial leaching of surface components by means of electrolyte solutions having a pH close to the neutral point, to which substances forming sparingly soluble compounds with the anions of the solutions are added, characterized by the use of sparingly soluble additives in a concentration by means of which the solubility product of the resulting compound(s) at the required treatment temperature of the glass is at least reached but is exceeded at most by 3.5 powers of ten.
2. Process according to Claim 1, characterized in that solutions of alkali metal or ammonium oxalates, citrates, phosphates or arsenates are used at pH = 7 to 7.8, with which a salt solution or a polyvalent element is mixed so that the concentration thereof in the prepared bath solution is at least 1×10^{-5} mol/l and at most 2×10^{-2} mol/l.
3. Process according to Claim 2, characterized in that a solution which contains an amphoteric metal, e.g. aluminium, is used.
4. Process according to Claim 1, characterized in that one of the elements iron, cobalt or nickel in the form of a water-soluble salt is used as an additive.
5. Process according to Claim 1, characterized in that solutions of alkali metal or ammonium salts of acetic acid are used, with which a salt solution of a polyvalent metal, preferably of aluminium or chromium, is mixed so that the concentration thereof in the prepared bath

solution is 2×10^{-4} to 10^{-1} mol/l.

- 5 6. Process according to any of Claims 1 to 5,
characterized in that a treatment bath which
contains solutions of surface-active substances,
for example of alkali metal salts of aliphatic or
aromatic fatty sulphonic acids, is used.
- 10 7. Process according to any of Claims 1 to 6,
characterized in that the porosity of the surface
is subsequently increased by an aftertreatment in
a solution whose pH is higher than 9 or lower than
5.
- 15 8. Process according to any of Claims 1 to 7,
characterized in that the surface which has been
rendered porous is subjected to a sintering
process by means of a thermal treatment or by ion
or electron bombardment, with the result that the
20 pores are at least partly closed.
9. Process according to any of Claims 1 to 8,
characterized in that the pores produced are
subsequently filled at least partly by substances
25 which result in an alteration of the physical
surface properties of the treated article compared
with the initial state.

30

Publications considered:

German Patent No. 757 042, 821 828, 853 639.

AUSGEGEBEN AM
16. MAI 1957

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 964 095

KLASSE 32b GRUPPE 650

INTERNAT. KLASSE C 03c

H 15600 IVc/32b

Dr. Hubert Schröder, Wiesbaden
ist als Erfinder genannt wordenJ. Herrmann jun. G. m. b. H., Spezialfabrik für Ladenbau,
Holzverarbeitungswerk, MünchenVerfahren zum Erzeugen einer feinporigen Oberfläche auf Glas
oder anderen silikatischen StoffenPatentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 6. März 1953 an
Patentanmeldung bekanntgemacht am 29. November 1956
Patenterteilung bekanntgemacht am 2. Mai 1957

5 Zum Erzeugen poröser Oberflächen auf anorga-
nischen Gläsern sind mehrere Verfahren bekannt.
Die Anwendbarkeit dieser Verfahren ist meist an
bestimmte chemische Zusammensetzungen der
Gläser gebunden. Ein bekanntes Verfahren läßt
sich nur an gewissen Alkali-Borat-Silikatgläsern
durchführen, die sich durch eine Wärmebehandlung
entmischen und dann durch Säuren ausgelaugt
werden können. Bei stark basischen Gläsern, z. B.
10 solchen von hohem Blei- oder Bariumgehalt, wird
ebenfalls eine Säurebehandlung vorgenommen,
zufolgedessen die Schwermetalle in Lösung gehen.

15 Weit allgemeiner anwendbar, nämlich für fast
alle Tafelgläser, erweist sich ein bekanntes Ver-
fahren, bei welchem Elektrolytlösungen mit einem

in der Nähe des neutralen Punktes gelegenen
pH-Wert verwendet werden. Für die Wirksamkeit
der Elektrolytlösung ist die Gegenwart zusätz-
licher aktivierender Stoffe erforderlich. In einem
Sonderfall werden als solche aktivierende Stoffe 20
Metall- bzw. Komplexionen oder kolloidal gelöste
Oxydhydrate verwendet. Da nun die Auslaugung
der Oberfläche stets von einer mehr oder minder
schwachen Abätzung der ausgelaugten Schicht be-
gleitet ist, ergeben sich häufig störende Trübungen, 25
die zu beseitigen Aufgabe der vorliegenden Er-
findung ist.

Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß durch eine
solche Konzentration der Zusatzstoffe gelöst, die
das Löslichkeitsprodukt der zufolge des Umsatzes 30

709 514/273

BEST AVAILABLE COPY

der Anionen des Elektrolyten entstehenden Verbindungen bei der erforderlichen Badbehandlungstemperatur des Glases mindestens gerade erreicht, jedoch höchstens um 3,5 Zehnerpotenzen in der

5 Konzentration dieser Zusatzelemente überschreitet. Nach älteren Verfahren wird den Behandlungslösungen Aluminium zugesetzt, das sodann, im Gegensatz zur Erfindung, in gelöster Form vorliegt. Nach der Erfindung soll die Konzentration
10 des zugesetzten Salzes so sein, daß es gerade zur ersten Ausscheidung der schwerlöslichen Verbindungen zwischen den zugesetzten Kationen und den Anionen der Grundlösung kommt. Diese Ausscheidung soll vor dem zum Zweck der Behandlung
15 eingebrachten Glas erfolgen. In diesem Punkt unterscheidet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch vom Gegenstand der deutschen Patentschrift 853 639, nach welcher die Ausscheidung einer schwerlöslichen Verbindung zwischen einem gelösten Glasbestandteil, z. B. Blei, und den Anionen
20 der Lösung (Chromat) stattfindet.

Da die Löslichkeitsprodukte der gemäß der Erfindung zu verwendenden Verbindungen in dem vorzugsweise nahe bei 7 einzustellenden p_H -Bereich sehr klein sind, liegt die Konzentration
25 des Zusatzelements selbst bei 1000facher Überschreitung der dem Löslichkeitsprodukt entsprechenden immer noch sehr niedrig, etwa bei 10^{-2} Mol/l.

30 Vorteilhaft geht man dabei von einer wäßrigen Lösung eines Alkali- oder Ammon-Oxalats, -Citrats, -Phosphats oder -Arsenats oder von einer Mischung derselben aus, der die Lösung eines Salzes eines mehrwertigen Elements zugegeben wird, so daß dessen Konzentration in der fertigen
35 Badlösung mindestens 1×10^{-5} Mol/l, höchstens aber 2×10^{-2} Mol/l beträgt. Als Zusatzelemente eignen sich besonders mehrwertige und darunter namentlich amphotere Oxyde bildende Metalle, vor allem, wenn sie zur Bildung kolloidaler Niederschläge befähigt sind, wie Aluminium. Auch
40 wasserlösliche Salze des Eisens, Kobalts oder Nickels stellen innerhalb des angegebenen Konzentrationsbereichs brauchbare Zusätze dar. Ebenso können die Alkali- oder Ammonsalze der Essigsäure in Verbindung mit einem der genannten Metalle verwendet werden, erfordern jedoch von
45 diesen eine Konzentration zwischen 2×10^{-4} und 10^{-1} Mol/l in der fertigen Badflüssigkeit. In allen Fällen soll der p_H -Wert der Gesamtlösung vorzugsweise zwischen 7 und 7,8 liegen.

Erfindungsgemäß ist es weiterhin von Vorteil, wenn das Bad oberflächenaktive Stoffe enthält, die gleichzeitig eine benetzende und reinigende Wirkung an der Glasoberfläche ausüben. Als solche
55 erweisen sich z. B. Alkalisalze von aliphatischen oder fettaromatischen Sulfonsäuren als gut geeignet. Man kann diese auch, ohne die obengenannten Elektrolyte mit zu verwenden, allein in Verbindung mit dem jeweiligen Zusatzstoff benutzen, wofür wieder mehrwertige Metalle, vor allem Aluminium, in einer Konzentration von 2×10^{-6} bis
60 10^{-2} Mol/l besonders günstig sind.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte Porenstruktur ist bei manchen Gläsern so
65 fein, daß sie selbst an der Grenze der elektronenmikroskopischen Auflösbarkeit liegt. Wünscht man in solchen Fällen eine größere Porenweite, so gelingt dies durch eine zusätzliche Behandlung der Glasfläche in Lösungen, deren p_H -Wert über 9 oder
70 unter 5 liegt, und die gegebenenfalls zur Abkürzung der Behandlungsdauer bei höherer Temperatur zur Anwendung kommen können; auch schwach flußsäurehaltige Bäder sind hierzu geeignet.
75

Die Anwendungen von Gläsern mit feinporigen Oberflächen liegen auf verschiedenen Gebieten. Beispielsweise kann pulverisiertes oder grießförmiges Glas durch die erfindungsgemäße Behandlung ein
80 stark erhöhtes Adsorptionsvermögen für Gase und Dämpfe erhalten. Besonders wertvoll sind die Anwendungen auf optischem Gebiet, da die poröse Oberfläche des Glases bekanntlich eine verminderte Brechung gegenüber dem Glasinnern aufweist. Die dadurch bewirkte Reflexionsverminderung ist für
85 viele technische Probleme von Bedeutung.

Man kann das in dieser Weise präparierte Glas auch als optischen Indikator für die Anwesenheit adsorbierbarer Dämpfe benutzen. Will man umgekehrt die Adsorptionsfähigkeit, z. B. bei der Anwendung
90 spiegelungsarmer Glasflächen, möglichst unterdrücken, so empfiehlt es sich, die erzeugte poröse Oberfläche anschließend einer Temperaturbehandlung auszusetzen, durch welche die Poren, wenigstens an der äußeren Oberfläche, durch einen
95 Sinterungsprozeß verkleinert oder geschlossen werden. Statt einer Temperaturbehandlung kann man die Glasoberfläche zu diesem Zweck auch einem Ionen- oder Elektronenbeschuß, etwa in einer Gasentladungsstrecke, aussetzen.
100

Eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man die an der Glasoberfläche gebildeten Poren, wenigstens teilweise, mit Stoffen ausfüllt, welche der Oberfläche veränderte physikalische Eigenschaften erteilen. Bei säureausgelaugten basischen Gläsern ist
105 dieses Verfahren zwar bekannt, hat jedoch wegen der äußerst geringen Größe der Poren, die in diesem Fall nicht erweitert werden können, nur eine sehr beschränkte Anwendbarkeit gefunden. Die weitaus größere Variabilität der gemäß der Erfindung hergestellten porösen Oberflächen erlaubt dagegen sehr verschiedenartige Stoffe in die Poren einzubauen. Um die Flächen beispielsweise wasserabstoßend zu machen, läßt man vorteilhaft siliziumorganische Verbindungen, etwa vom Typ $RSi(OH)_3$ oder $R_2Si(OH)_2$ (wo R ein beliebiges
110 organisches Radikal bedeutet), auf sie einwirken, worauf etwa eine Kondensation zu Gruppen $(R_2Si_2O_4)_x$ bzw. $(R_2SiO)_x$ erfolgen kann. Das Eindringen der betreffenden Stoffe in die poröse Oberfläche gelingt am leichtesten, wenn man von gasförmigen Stoffen ausgeht, welche erst nach Absorption in den Poren sich zu den gewünschten Verbindungen umsetzen. In den Fällen, wo dieser
115 Weg, z. B. mangels geeigneter Ausgangssubstan-

zen, nicht beschriftet werden kann. Erreicht man die Ausfüllung der Poren meist durch Eintauchen in Lösungen oder Schmelzen der Imprägnierstoffe. Auch die verschiedensten optischen Wirkungen, wie Lumineszenz, erhöhtes Brechungsvermögen, Färbungen usw., lassen sich auf diese Weise mit hoher Gleichmäßigkeit und großer Haltbarkeit an der Glasoberfläche konzentrieren. Ebenso können auch leitfähigkeitserhöhende Stoffe, z. B. kolloidale Metalle oder Metalloxyde sowie künstlich radioaktive Elemente, in der Oberfläche verankert werden.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Erzeugen einer feinporigen Oberfläche auf Glas oder anderen silikatischen Stoffen durch partielle Auslaugung von Oberflächenbestandteilen mittels Elektrolytlösungen eines nahe dem Neutralpunkt gelegenen p_H -Wertes, denen mit den Anionen der Lösungen schwerlösliche Verbindungen bildende Stoffe zugesetzt sind, gekennzeichnet durch Verwendung schwerlöslicher Zusatzstoffe in einer Konzentration, durch welche das Löslichkeitsprodukt der entstehenden Verbindung(en) bei der erforderlichen Behandlungstemperatur des Glases mindestens erreicht, jedoch höchstens um 3,5 Zehnerpotenzen überschritten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungen von Alkali- oder Ammon-Oxalaten, -Citrat, -Phosphaten oder -Arsenaten bei $p_H = 7$ bis 7,8 verwendet werden, denen eine Salzlösung eines mehrwertigen Elements beigemischt ist, so daß dessen Konzentration in der fertigen Badlösung mindestens 1×10^{-5} Mol/l und höchstens 2×10^{-2} Mol/l beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung verwendet wird, die ein amphoteres Metall, z. B. Aluminium, enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatz eines der Elemente Eisen, Kobalt oder Nickel in Form eines wasserlöslichen Salzes verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungen von Alkali- oder Ammonsalzen der Essigsäure verwendet werden, denen eine Salzlösung eines mehrwertigen Metalls, vorzugsweise von Aluminium oder Chrom, beigemischt ist, so daß dessen Konzentration in der fertigen Badlösung 2×10^{-4} bis 10^{-1} Mol/l beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Behandlungsbad verwendet wird, das Lösungen von oberflächenaktiven Stoffen, z. B. von Alkalisalzen aliphatischer oder fettaromatischer Sulfonsäuren, enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Porosität der Oberfläche anschließend durch eine Nachbehandlung in einer Lösung verstärkt wird, deren p_H höher als 9 oder niedriger als 5 liegt.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die porös gemachte Oberfläche einem Sinterprozeß mittels einer thermischen Behandlung oder durch Ionen- bzw. Elektronenbeschuß ausgesetzt wird, wodurch die Poren wenigstens teilweise geschlossen werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die erzeugten Poren anschließend wenigstens teilweise durch Stoffe ausgefüllt werden, welche eine Änderung der physikalischen Oberflächeneigenschaften des behandelten Gegenstandes gegenüber dem Ausgangszustand bewirken.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 757 042, 821 828, 853 639.